

- 1 -

明 細 書

燃料電池用電極／膜接合体の製造方法

技術分野

本発明は、燃料電池に用いられる電極／膜接合体の製造方法に関し、特に、炭化水素系固体高分子の電解質膜を備えた電極／膜接合体の製造方法に関する。

背景技術

図11は、従来における燃料電池用の電極／膜接合体を示している。

図11を参照するに、電極／膜接合体100は、負極側拡散層101と、該負極側拡散層101上に積層された負極側下地層102と、該負極側下地層102上に積層された負電極層103と、該負電極層103上に積層された電解質膜104と、該電解質膜104上に積層された正電極層105と、該正電極層105上に積層された正極側下地層106と、該正極側下地層106上に積層された正極側拡散層107とからなる。

この電極／膜接合体100の発電性能を向上させるために、電極／膜接合体100を製造する際、正／負の電極層105、103から塗布用有機溶媒を除去する方法が、例えば、特開平9-274924公報において開示されている。この電極／膜接合体の製造方法について、図12の(a)～(f)に基づいて説明する。

図12(a)において、負極側拡散層101側に負極のワニス状電極層103を塗布することで負極側の積層体108を形成する。

ワニス状電極層103とは、電極触媒などを塗布用有機溶媒に混合してワニス状にしたものである。

(b)において、水109を沸騰させて水蒸気流a1を形成し、この水蒸気流a1でワニス状電極層103から塗布用有機溶媒を矢印b1の如く除去する。

(c)において、正極側拡散層107側に正極のワニス状電極層105を塗布することで正極側の積層体110を形成する。

- 2 -

ワニス状電極層 105 とは、電極触媒などを塗布用有機溶媒に混合してワニス状にしたものである。

(d) において、水 109 を沸騰させて水蒸気流 a1 を形成し、この水蒸気流 a1 でワニス状電極層 105 から塗布用有機溶媒を矢印 b1 の如く除去する。

(e) において、負極側の積層体 108 と正極側の積層体 110 との間に電解質膜 104 を挟み込む。

(f) において、正／負極側の積層体 110, 108 間に電解質膜 104 を挟み込んだものを加熱圧着（いわゆる、ホットプレス）する。

これにより、正／負極側の積層体 110, 108 および電解質膜 104 を接合して電極／膜接合体 100 を形成する。

この電極／膜接合体 100 によれば、製造の際に、正／負の電極層 105, 103 から塗布用有機溶媒を除去することで、発電性能の向上が図られる。

しかし、電解質膜 104 を成形する際、正／負の電極層 105, 103 と同様に、固体高分子に塗布用有機溶媒 111 を混合してワニス状にする。このワニス状の電解質膜 104 をシート状に形成して、正／負極側の積層体 110, 108 間に挟み込む。このため、電極／膜接合体 100 は、電解質膜 104 内に塗布用有機溶媒 111 を含んでおり、そのことが電極／膜接合体 100 の発電性能を妨げる要因になっていた。

電解質膜 104 内から塗布用有機溶媒 111 を除去する方法としては、正／負極側の積層体 110, 108 間に電解質膜 104 を挟み込んで加熱圧着する際、加熱圧着時間を長くする方法、または圧着力を高める方法が考えられる。電極／膜接合体 100 の加熱圧着時間を長くすることで、電解質膜 104 内から塗布用有機溶媒 111 を除去することが可能になる。

しかし、加熱圧着時間を長くすると、電極／膜接合体 100 の生産性を高めることが難しくなる。

電極／膜接合体 100 を加圧圧着する際、圧着力を高めることで電解質膜 104 内から塗布用有機溶媒 111 を除去することが可能になる。

しかし、電極／膜接合体 100 への圧着力をあまり高めると、正／負の電極層 105, 103 が押し潰されるおそれがある。正／負の電極層 105, 103

- 3 -

が押し潰されると、電極／膜接合体 100 の発電性能を高め難くなる。

そこで、燃料電池用の電極／膜接合体の生産性を維持しながら、発電性能を高めることができる技術が望まれる。

発明の開示

本発明においては、正および負極側の一方の拡散層に下地層を塗布し、該下地層が未乾燥のうちに該下地層に正および負極の一方の電極層を塗布し、該電極層が未乾燥のうちに炭化水素系固体高分子に溶媒を加えたものを前記電極層に塗布して電解質膜とし、該電解質膜が未乾燥のうちに該電解質膜に正および負極の他方の電極層を塗布し、該電極層が未乾燥のうちに正および負極側の他方の拡散層に下地層を塗布した二層体を該電極層に重ね合わせて電極／膜接合体を得る燃料電池に用いられる電極／膜接合体の製造方法であって、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でもって前記未乾燥状態の前記電極／膜接合体を仮乾燥するステップと、仮乾燥された上記電極／膜接合体を蒸気中に配置することにより、前記電解質膜内に蒸気を導くステップと、導びかれた蒸気でもって前記電解質膜内の前記溶媒を除去するステップと、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でもって電解質膜から溶媒が除去された前記電極／膜接合体を本乾燥するステップと、を含む燃料電池用電極／膜接合体の製造方法が提供される。

ここで、電解質膜内から溶媒を除去する方法として、電極／膜接合体を水槽に浸漬することで電解質膜内に水を導き、導いた水で電解質膜内の溶媒を流出することが考えられる。しかし、電極／膜接合体の両面を構成する正極側拡散層および負極側拡散層は撥水性を有しているので、液体状態の水は透過し難い。このため、電極／膜接合体を水槽に浸漬しても、正および負極側の拡散層で液体状態の水が電解質膜の内部に進入することを遮ってしまい、電解質膜内の溶媒を除去することは難しい。

前記正および負極側の拡散層は液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。一般に、気体は分子が単体で存在するが、液体は分子が凝集して数十～数千倍の体積になり、見かけ上の粒径が気体より格段に増加する。正およ

- 4 -

び負極側の拡散層の隙間が気体の径より大きく液体の径より小さいため、正および負極側の拡散層は液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

そこで、本発明においては、電極／膜接合体を蒸気（水蒸気）中に配置し、電解質膜内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜内の溶媒を除去するようにした。

このように、溶媒の除去に蒸気を使用することで蒸気を正および負極側の拡散層を透過させて、電解質膜内まで導くことができる。蒸気を電解質膜内まで導くことで、蒸気で電解質膜内の溶媒を円滑に除去することができる。従って、電極／膜接合体の生産性を維持しながら発電性能が高まる。

前記電解質膜内の溶媒を除去する際、好ましくは、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でおこなう。

ここで、電解質膜内の溶媒を蒸気（水蒸気）で良好に除去するためには、飽和蒸気圧を高くすることが好ましい。飽和蒸気圧を高くするためには蒸気処理をおこなう環境温度を高温に保つ必要がある。しかし、環境温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度より高くすると、炭化水素系固体高分子が分解してしまう。そこで、上述したように、電解質膜内の溶媒を除去する際、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でおこなうようにした。これにより、炭化水素系固体高分子を分解せずに電解質膜内から溶媒を除去するため、電極／膜接合体の発電性能が高まる。

さらに、本発明方法においては、前記電解質膜内の溶媒を除去する際、好ましくは、前記未乾燥状態の電極／膜接合体を無荷重の状態でおこなうか、あるいは1.5 kPa以下の荷重をかけておこない、前記電極／膜接合体を本乾燥する際、前記電解質膜から溶媒を除去した電極／膜接合体を無荷重の状態でおこなうか、あるいは1.5 kPa以下の荷重をかけておこなう。

ここで、電極／膜接合体を複数個積層し、積層した電極／膜接合体に所定の組付荷重をかけて燃料電池ユニットを組み付ける。この燃料電池ユニットを発電する際に、電解質膜や正および負極の電極層が膨張あるいは収縮する。そこで、積層した電極／膜接合体にかける組付荷重を比較的小さく抑えることで、電解質膜や正および負極の電極層が膨張あるいは収縮した際に電解質膜や正および負極の電極層を移動させて、これらの膨張や収縮を吸収するようにしている。

- 5 -

ところで、電解質膜内から蒸気で溶媒を除去するとき、電解質膜や正および負極に蒸気が進入して電解質膜や正および負極が膨張することが考えられる。一方、電極／膜接合体を本乾燥する際、電解質膜や正および負極から溶媒を除去するので、電解質膜などが収縮することが考えられる。よって、電解質膜内から溶媒を除去する処理や、電極／膜接合体を本乾燥する際に、電解質膜や正および負極の電極層は燃料電池ユニットが発電するときと略同じ状態になることが考えられる。

このため、電解質膜内から溶媒を除去する処理や、電極／膜接合体を本乾燥する際に、燃料電池ユニットの組付加重より大きな加重をかけると、電解質膜や正および負極の電極層のうちの加重をかけた部位が強く押圧され、この押圧部位が移動不能になるおそれがある。このように強く押圧された部位が移動不能になると、電解質膜や正および負極の電極層が膨張または収縮する。このとき、電解質膜や正および負極の電極層が剥離するおそれが生じる。

そこで、本発明においては、上述したように電解質膜内の溶媒を除去する際、未乾燥状態の電極／膜接合体を無荷重状態にして溶媒除去を行うか、あるいは該電極／膜接合体に1. 5 kPa以下の比較的小さな荷重をかけておこなうようにした。これにより、電解質膜内の溶媒の除去処理をおこなう際、蒸気が進入して電解質膜や正および負極の電極層が膨張しても、電解質膜や正および負極の電極層が移動可能となり、該膨張を吸収することができる。

さらに、本乾燥する際にも電解質膜から溶媒を除去した電極／膜接合体を無荷重にして行うか、あるいは1. 5 kPa以下の比較的小さな荷重をかけておこなう。これにより、本乾燥をおこなう際、溶媒を除去して電解質膜や正および負極の電極層が収縮しても、電解質膜や正および負極の電極層が移動可能となり、該収縮を吸収することができる。

このように、電解質膜や正および負極の電極層の膨張または収縮を吸収することにより、電解質膜や正および負極の電極層に剥離または割れが生じるのを防止する。

本発明に方法において用いられる前記溶媒は、好ましくは、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチ

- 6 -

ルホルムアミド、および γ -アブチロラクトンから選択された少なくとも一種である。これらの溶媒は比較的入手が容易であるため電解質膜の量産化に好適である。

これらの溶媒の沸点は水よりも高い。しかし、溶媒をその沸点温度まで上昇させなくても、蒸気を電解質膜内まで導くことで、電解質膜内の溶媒を蒸気で好適に除去することができる。このため、電解質膜の溶媒として用いやすい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る電極／膜接合体を備えた燃料電池ユニットを示す分解斜視図である。

図2は、図1に示した電極／膜接合体の構造を示した図である。

図3A及び図3Bは、電極／膜接合体を仮乾燥する例を示した図である。

図4A及び図4Bは、電極／膜接合体の内部に蒸気を導く例を示した図である。

図5A及び図5Bは、電極／膜接合体の電解質膜内に蒸気を導く例を示した図である。

図6A、図6B及び図6Cは、電極／膜接合体を本乾燥する例を示した図である。

図7A及び図7Bは、比較例として電極／膜接合体を水中に浸漬して電解質膜から溶媒を除去する例を示した図である。

図8A及び図8Bは、電解質膜内の溶媒の除去時間および残存量を比較例と実施例とを比較して示したグラフである。

図9A及び図9Bは、本発明の電極／膜接合体を燃料電池として使用した例を示した図である。

図10A及び図10Bは、比較例の電極／膜接合体を燃料電池として使用した例を示した図である。

図11は、従来の燃料電池用電極／膜接合体の構造を示した図である。

図12の(a)～(f)は、従来の電極／膜接合体の製造方法を示した図である。

- 7 -

発明を実施するための最良の形態

図1は、本発明に係る燃料電池用の電極／膜接合体を備えた燃料電池ユニット10を示している。

燃料電池ユニット10は、複数（図1で示した例では2個）の燃料電池単体（セル）11、11で構成される。

各燃料電池単体11は、燃料電池用電極／膜接合体12の両側にそれぞれ負極側セパレータ13および正極側セパレータ14を備える。

電極／膜接合体12は、負極側拡散層21、負極側下地層22、負電極層23、電解質膜24、正電極層25、正極側下地層26、正極側拡散層27を積層して成る。

負極側拡散層21および正極側拡散層27で電極／膜接合体12の両側を構成する。

負極側拡散層21に負極側セパレータ13を積層する。負極側セパレータ13に形成された複数の流路溝15を負極側拡散層21で覆い、負極側拡散層21および前記流路溝15で複数の水素ガス流路17を形成する。

正極側拡散層27に正極側セパレータ14を積層する。正極側セパレータ14に形成された複数の流路溝16を正極側拡散層27で覆い、正極側拡散層27および前記流路溝16で複数の酸素ガス流路18を形成する。

燃料電池単体11によれば、水素ガス流路17に水素ガスを供給し、酸素ガス流路18に酸素ガスを供給することで、電子（e⁻）は矢印xの如く流れ電流が発生する。

図2は、本発明に係る燃料電池用電極／膜接合体12を示している。

電極／膜接合体12は、負極側拡散層21と、該負極側拡散層21上に積層された負極側下地層22と、該負極側下地層22上に積層された負電極層23と、該負電極層23上に積層された電解質膜24と、該電解質膜24上に積層された正電極層25と、該正電極層25上に積層された正極側下地層26と、該正極側下地層26上に積層された正極側拡散層27とから成る。

負極側拡散層21および正極側拡散層27は、一例として多孔質のカーボンペーパに撥水性処理を施して形成される。

- 8 -

負極側拡散層 2 1 は、撥水性処理を施すことで、水が液体状態のときは、表面ではじかれて負極側拡散層 2 1 を透過し難く、水が気体（水蒸気）状態のとき透過し易いように構成されている。

正極側拡散層 2 7 は、負極側拡散層 2 1 と同様に撥水性処理を施すことで、水が液体状態のときは、表面ではじかれて正極側拡散層 2 7 を透過し難く、水が気体（水蒸気）状態のとき透過し易いように構成されている。

すなわち、一般に、気体は分子が単体で存在するが、液体は分子が凝集して数十～数千倍の体積になり、見かけ上の粒径が気体より格段に増加する。

正および負極側の拡散層 2 1, 2 7 に撥水性処理を施すことで、正および負極側の拡散層 2 1, 2 7 の隙間が気体の径より大きく液体の径より小さいため、上述したように正および負極側の拡散層 2 1, 2 7 は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

負極側下地層 2 2 は、一例として粒状のカーボン 2 8 にバインダー（フッ素樹脂） 2 9 を加えて形成される。

正極側下地層 2 6 は、一例として粒状のカーボン 3 1 にバインダー（ポリテトラフルオロエチレンの骨格にスルホン酸を導入したもの） 3 2 を加えて形成される。

負電極層 2 3 は、負極用の溶媒に触媒（電極粒） 3 4 を混合し、負極側下地層 2 2 上に塗布した後に溶媒を乾燥することで固化して形成される。負電極層 2 3 の触媒 3 4 は、カーボン 3 5 の表面に触媒として白金一ルテニウム合金 3 6 を担持する。

正電極層 2 5 は、正極用の溶媒に触媒（電極粒） 3 7 を混合し、電解質膜 2 4 上に塗布した後に溶媒を乾燥することで固化して形成される。正電極層 2 5 の触媒 3 7 は、カーボン 3 8 の表面に触媒として白金 3 9 を担持する。

電解質膜 2 4 は、炭化水素系固体高分子に溶媒 4 1 を加えてワニス状にしたものを負電極層 2 3 に塗布した後、溶媒を除去するとともに乾燥することで、負電極層 2 3 および正電極層 2 5 と一体に固化形成される。炭化水素系固体高分子の分解温度は、160～200°Cである。

前記溶媒 4 1 は、NMP（N-メチル・2・ピロリドン）、DMAc（ジメ

- 9 -

チルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)、およびγ-ブチロラクトンのうちから少なくとも一つを選択したものである。

NMP(N-メチル・2・ピロリドン)、DMAc(ジメチルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)、およびγ-ブチロラクトンは、比較的入手が容易であり、電解質膜24の溶媒として用いやすい。

NMP(N-メチル・2・ピロリドン)は、沸点が204°Cの溶剤である。

DMAc(ジメチルアセトアミド)は、沸点が165.5°Cの溶剤である。

DMSO(ジメチルスルホキシド)は、沸点が189°Cの溶剤である。

DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)は、153°Cの溶剤である。

γ-ブチロラクトンは、沸点が204°Cの溶剤である。

すなわち、溶媒41は、炭化水素系固体高分子の分解温度160~200°Cより沸点が高い。

溶媒41のなかには、例えばDMF(N,N-ジメチルホルムアミド)のように沸点が153°Cと炭化水素系固体高分子の分解温度160~200°Cより沸点が低い溶媒もあるが、炭化水素系固体高分子の分解温度160~200°Cより沸点が低い溶媒41の使用については後述する。

このように、炭化水素系固体高分子の分解温度160~200°Cよりも沸点の高い溶媒41を用いると、積層した電極/膜接合体12を乾燥する際に、乾燥温度を溶媒41の沸点まで上げて、電解質膜24内から溶媒41を除去することは難しい。

以下、電極/膜接合体12の製造方法において、電解質膜24に残存する溶媒41を除去する本発明方法について、図3A~図6Cに基づいて説明する。

図3A及び図3Bは、燃料電池用電極/膜接合体を仮乾燥する例を示している。

図3Aにおいて、負極側拡散層21に負極側下地層22を塗布し、この負極側下地層22が未乾燥のうちに、負電極層23を塗布する。

この負電極層23が未乾燥のうちに、炭化水素系固体高分子にN-メチル・

- 10 -

2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、およびγ-ブチロラクトンから選択した少なくとも一種の溶媒41を加えたものを該負極層23上に塗布して電解質膜24を形成する。

次に、上記電解質膜24が未乾燥のうちに、正電極層25を塗布する。

最後に、正電極層25が未乾燥のうちに、正極側拡散層27に正極側下地層26を塗布した二層体43を矢印aの如くを重ね合わせて、未乾燥状態の電極/膜接合体12を得る。

図3Bにおいて、未乾燥状態の電極/膜接合体12に荷重F1をかけた状態でヒータ45で矢印bの如く加熱する。このときの加熱温度は、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度に設定する。具体的には、炭化水素系固体高分子の分解温度は160～200°C、加熱温度は50～150°Cである。

未乾燥状態の電極/膜接合体12をヒータ45で加熱することで、未乾燥状態の電極/膜接合体12から溶媒のうちの一部を矢印cの如く蒸発させて、未乾燥状態の電極/膜接合体12を仮乾燥する。

なお、未乾燥状態の電極/膜接合体12に無荷重あるいは1.5kPa以下の比較的小さく抑えられた荷重F1をかける。よって、未乾燥状態の電極/膜接合体12から溶媒のうちの一部を矢印cの如く蒸発させることで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25が収縮した際、電解質膜24、負電極層23や正電極層25を任意に移動可能にする。

このように、無荷重あるいは1.5kPa以下の荷重F1に抑えることで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25の収縮を吸収して、電解質膜24、負電極層23や正電極層25に剥離や割れが発生することを防ぐ。

図4A及び図4Bは、電極/膜接合体の内部に蒸気を導く例を示している。

図4Aにおいて、仮乾燥された電極/膜接合体12は、蒸気処理室46内の処理位置、すなわち上蒸気噴射手段47と下蒸気噴射手段48との間に配置する。

配置完了後、仮乾燥状態の電極/膜接合体12に荷重F2をかける。この状態で、上蒸気噴射手段47の複数のノズル47aから蒸気（水蒸気）を矢印dの如く、仮乾燥した電極/膜接合体12に向けて噴射する。

同時に、下蒸気噴射手段48の複数のノズル48aから蒸気（水蒸気）を矢

印 e の如く、仮乾燥した電極／膜接合体 1 2 に向けて噴射する。

この際、蒸気処理室 4 6 内は、炭化水素系固体高分子の分解温度 160～200°C を超えない高温雰囲気下、具体的には 70～150°C に設定されている。

図 4 B に示すように、蒸気は矢印 d の如く正極側拡散層 2 7 の表面 2 7 a に到達する。この正極側拡散層 2 7 は撥水性を備えている。このため、液体状態の水では正極側拡散層 2 7 の表面 2 7 a で弾かれてしまい、正極側拡散層 2 7 を透過することはできない。しかし、蒸気により発生した単分子状態の水（便宜上、「蒸気」として説明する）であれば、正極側拡散層 2 7 を透過することができる。よって、複数のノズル 4 7 a から蒸気を噴射することで、蒸気は、正極側拡散層 2 7 の表面から矢印 f の如く正極側拡散層 2 7 の内部に進入する。

正極側拡散層 2 7 の内部に進入した蒸気は、正極側拡散層 2 7 の内部から正極側下地層 2 6 および正電極層 2 5 に進入する。

図 5 A 及び図 5 B は、電極／膜接合体 1 2 の電解質膜 2 4 内に蒸気を導く例を示している。

図 5 A において、正極側拡散層 2 7 を透過した蒸気は、正極側下地層 2 6 および正電極層 2 5 を透過して矢印 f の如く電解質膜 2 4 に到達する。

同様に、下蒸気噴射手段 4 8 の複数のノズル 4 8 a から蒸気を矢印 e の如く噴射することで、該蒸気は負極側拡散層 2 1 を透過する。負極側拡散層 2 1 を透過した蒸気は、負極側下地層 2 2 および負電極層 2 3 を透過して矢印 g の如く電解質膜 2 4 に到達する。

図 5 B に示すように、電解質膜 2 4 に矢印 f および矢印 g の如く到達した蒸気は、電解質膜 2 4 内に進入する。

このように、電解質膜 2 4 内に蒸気を導くことで、電解質膜 2 4 内の溶媒 4 1 を矢印 h の如く電解質膜 2 4 内から除去する。この際、電解質膜 2 4 内に進入した蒸気は、電解質膜 2 4 内に水 4 9 として残留する。

図 5 A に示すように、蒸気による溶媒除去処理を、高温 70～150°C で行うことで、水蒸気状態を良好に保つ。電解質膜 2 4 内に、蒸気を円滑に導くことが可能になり、電解質膜 2 4 内の溶媒 4 1 をより短い時間で除去することが可能になる。但し、温度は、炭化水素系固体高分子の分解温度 160～200°C より

低く抑える必要がある。

このように、蒸気による溶媒除去処理は、電解質膜24を構成する炭化水素系固体高分子の分解温度160～200°Cを超えない温度で行われる。これにより、炭化水素系固体高分子は分解されずに、電解質膜24内から溶媒を除去することができる。

なお、仮乾燥状態の電極／膜接合体12にかける荷重F2は無荷重であるか、または1.5kPa以下の比較的小さく抑えられた荷重F2をかける。

よって、ノズル47a、48aから噴射した蒸気が電解質膜24まで到達することで電解質膜24、負電極層23や正電極層25が膨張した際、電解質膜24、負電極層23や正電極層25を任意に移動可能にする。

このように、無荷重あるいは1.5kPa以下に抑えられた荷重F2とすることで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25の膨張を吸収して、電解質膜24、負電極層23や正電極層25に剥離や割れが発生することを防ぐ。

ここで、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンなどの溶媒41は、沸点が水よりも高い。

しかし、蒸気を電解質膜24内まで導くことで、電解質膜24内の溶媒41を蒸気で好適に除去することができる。このため、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンは、電解質膜24の溶媒41として用いやすい。

図6A、図6Bおよび図6Cは、電極／膜接合体を本乾燥する例を示している。

図6Aにおいて、仮乾燥状態の電極／膜接合体12に荷重F3をかけた状態でヒータ45で矢印iの如く加熱する。このときの乾燥温度は、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度に設定する。また、この加熱温度は、溶媒41の沸点より低い温度である。具体的には、炭化水素系固体高分子の分解温度は160～200°C、乾燥温度は50～150°Cである。

このように仮乾燥状態の電極／膜接合体12をヒータ51で加熱することで、仮乾燥状態の電極／膜接合体12を本乾燥する。

- 13 -

図 6 Bにおいて、仮乾燥状態の電極／膜接合体 1 2を本乾燥することで、電解質膜 2 4内の水 4 9を矢印 j の如く蒸発させる。

図 6 Cに示すように、電解質膜 2 4内に残存していた水 4 9は除去される。

ここで、図 5 Bで説明したように、電解質膜 2 4内に残存していた溶媒 4 1のうち、殆どの量が電解質膜 2 4内から除去されている。よって、電解質膜 2 4内から水 4 9を除去することで、電解質膜 2 4の炭化水素系高分子中には僅かな溶媒 4 1のみが残存する。すなわち、図 3 A～図 6 Cの製造方法を実施することで、乾燥温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度、すなわち溶媒 4 1の沸点より低い温度に設定しても、電解質膜 2 4内の溶媒 4 1を大幅に減少することができる。

なお、仮乾燥状態の電極／膜接合体 1 2にかける荷重 F 1は、無荷重であるか、または 1. 5 kPa 以下となるように比較的小さく抑えられている。

よって、仮乾燥状態の電極／膜接合体 1 2から溶媒のうちの一部を矢印 c の如く蒸発させることで電解質膜 2 4、負電極層 2 3や正電極層 2 5が収縮した際、電解質膜 2 4、負電極層 2 3や正電極層 2 5を任意に移動可能する。

このように、無荷重あるいは荷重 F 1を 1. 5 kPa 以下に抑えることで、電解質膜 2 4、負電極層 2 3や正電極層 2 5の収縮を吸収して、電解質膜 2 4、負電極層 2 3や正電極層 2 5に剥離や割れが発生することを防ぐ。

以上説明したように、本発明に係る電極／膜接合体の製造方法によれば、仮乾燥状態の電極／膜接合体 1 2を蒸気中に配置し、電解質膜 2 4内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜 2 4内の溶媒 4 1を除去するようにした。

一般に、気体は分子が単体で存在するが、液体は分子が凝集して数十～数千倍の体積になり、見かけ上の粒径が気体より格段に増加する。

正および負極側の拡散層 2 1、2 7に撥水性処理を施すことで、正および負極側の拡散層 2 1、2 7の隙間が気体の径より大きく液体の径より小さいため、上述したように、正および負極側の拡散層 2 1、2 7は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

よって、溶媒 4 1の除去に蒸気を使用することで、蒸気は正および負極側の拡散層 2 1、2 7を良好に透過し、電解質膜 2 4内まで導かれる。

- 14 -

蒸気を電解質膜24内まで導くことで、仮乾燥温度や本乾燥温度を溶媒41の沸点まで上げなくても、蒸気で電解質膜24内の溶媒41を円滑に除去し、生産性を維持しながら、発電性能を高めることができる。

なお、前述したように、溶媒41のなかには、例えばDMF (N, N-ジメチルホルムアミド) のように沸点が153°Cと炭化水素系固体高分子の分解温度160～200°Cより沸点が低いものもある。

この溶媒41の場合、図3A～図6Cに示す水蒸気処理を採用しなくとも、仮乾燥や本乾燥の際に、加熱温度を、溶媒41の沸点まで高めて、電解質膜24内の溶媒41を比較的好適に除去することは可能である。

しかしながら、図3A～図6Cに示す水蒸気処理を採用せずに、加熱温度を、溶媒41の沸点まで高めるだけでは、電解質膜24内の溶媒41を十分に除去することは難しい。

そこで、炭化水素系固体高分子の分解温度160～200°Cより沸点が低い溶媒41を使用したの場合でも、図3A～図6Cに示す水蒸気処理を採用することで、電解質膜24内の溶媒41を円滑に除去し、生産性を維持しながら、発電性能を高めるようにした。

図7Aおよび図7Bは、比較例として、電極／膜接合体を水中に浸漬して電解質膜から溶媒を除去する例を示している。

図7Aにおいて、仮乾燥した電極／膜接合体12を水槽55内に配置し、水56に浸漬する。

電極／膜接合体12の負極側拡散層21および正極側拡散層27は撥水性を備えているので、液体状態の水56は、表面ではじかれて負極側拡散層21および正極側拡散層27を透過し難い。

図7Bにおいて、負極側拡散層21および正極側拡散層27（負極側拡散層21は図7A参照）が液体状態の水56の進入を遮るので、液体状態の水56が負極側拡散層21および正極側拡散層27を透過して電解質膜24内に到達するまでに時間がかかる。

よって、比較例では、電解質膜24内の溶媒41を除去する時間がかかり、かつ溶媒41を十分に除去することは難しい。

- 15 -

図 8 A および図 8 B) は、電解質膜内の溶媒の残存量を示すグラフである。

比較例としては図 7 A および図 7 B の方法で電解質膜 2 4 内から溶媒 4 1 を除去した例を示し、実施例としては図 3 A ~ 図 6 C の方法で電解質膜 2 4 内から溶媒 4 1 を除去した例を示している。図 8 A に示したグラフの縦軸は溶媒 4 1 の除去時間を示し、図 8 B に示したグラフの縦軸は電解質膜 2 4 内の溶媒 4 1 の残存量を示している。

ここで、電極／膜接合体 1 2 の生産性を考慮して、溶媒 4 1 の除去にかかる時間を 60 分以下に抑えることが好ましい。一方、電極／膜接合体 1 2 の発電性能を考慮して溶媒 4 1 の残存量を 0.5 % 以下に抑えることが好ましい。よって、溶媒 4 1 の除去時間が 60 分以下で、かつ溶媒 4 1 の残存量が 0.5 % 以下のものを評価「良」とし、それ以外のものを評価「不良」とした。

なお、溶媒 4 1 の残存量は、電解質膜 2 4 の高分子重量を 100 % として、重量比で示した。

図 8 A のグラフに示すように、比較例では仮乾燥した電極／膜接合体 1 2 を水中に 24 時間浸漬し、実施例では仮乾燥した電極／膜接合体 1 2 を蒸気中に 60 分間さらした。

図 8 B のグラフに示すように、電解質膜 2 4 内の溶媒 4 1 の残存量は、比較例が 30 %、実施例が 0.1 % である。なお、比較例の溶媒残存量は 20 ~ 30 % であったが、図 8 B のグラフにおいては 30 % として示した。

比較例は、仮乾燥した電極／膜接合体 1 2 を水中に長時間浸漬しておいても、電解質膜 2 4 内の溶媒 4 1 の残存量が 30 % と多量であることがわかる。このように、比較例では、溶媒 4 1 の除去時間が 60 分を超えて、かつ溶媒 4 1 の残存量が 0.5 % 以上となり評価としては「不良」である。

これに対して、実施例は、仮乾燥した電極／膜接合体 1 2 を蒸気中に短時間さらすだけで、電解質膜 2 4 内の溶媒 4 1 の残存量を 0.1 % まで減少できることがわかる。このように、実施例では、溶媒 4 1 の除去時間が 60 分以下で、かつ溶媒 4 1 の残存量が 0.5 % 以下となり評価としては「良」である。

次に、電極／膜接合体 1 2 を燃料電池として使用したときの実施例および比較例について、図 9 A、図 9 B、および図 10 A、図 10 B に基づいて説明する。

図9A及び図9Bは、本実施例に係る電極／膜接合体の使用例を示している。

図9Aに示すように、負電極層23内の水素イオン(H^+)は電解質膜24を透過して正電極層25側に矢印kの如く流れる。この水素イオン(H^+)が正電極層25の酸素(O_2)と反応して生成水(H_2O)が生成される。

図9Bに示すように、正電極層25で生成された生成水(H_2O)のうちの一部の生成水は、正電極層25から電解質膜24内に矢印mの如く導かれる。

一部の生成水が電解質膜24内に導かれることで、電解質膜24は湿潤状態に保たれる。電解質膜24を湿潤状態に保つことで、電極／膜接合体12の発電性能を維持する。

ここで、一部の生成水を電解質膜24内に導くことで、電解質膜24内に残存している溶媒41が電解質膜24内から流出することが考えられる。電解質膜24内から多量の溶媒41が流出すると、電解質膜24に大きな寸法変化が起こり、電解質膜24に剥離や割れが発生するおそれがある。

そこで、本発明においては、電極／膜接合体12の電解質膜24に残存する溶媒41を、図8Bで説明したように0.5%と微量に抑えることにした。

電解質膜24に残存する溶媒41を0.5%と微量に抑えることで、溶媒41が電解質膜24から流出しても、電解質膜24に大きな寸法変化が起こることを防止する。これにより、電極／膜接合体12の内部に剥離や割れが発生することを防いで、電極／膜接合体12の発電性能を保つ。

図10Aおよび図10Bは、比較例に係る電極／膜接合体の使用例を示している。

比較例の電極／膜接合体150は、図7Aおよび図7Bで説明したように、水槽55内の水56に浸漬することで、電解質膜152から溶媒154を除去したものである。この電解質膜152には、図8Bで説明したように、溶媒154が30%と多量に残存している。

図10Aに示すように、電極／膜接合体150を構成する負電極層151内の水素イオン(H^+)は電解質膜152を透過して正電極層153側に矢印nの如く流れる。この水素イオン(H^+)は正電極層153の酸素(O_2)と反応して生成水(H_2O)が生成される。

- 17 -

図10Bに示すように、正電極層153で生成した生成水(H₂O)のうち、一部の生成水を正電極層153から電解質膜152内に導く。一部の生成水を電解質膜152内に導くことで、電解質膜152を湿潤状態に保つ。電解質膜152を湿潤状態に保つことで、電極／膜接合体150の発電性能を維持する。

しかし、電極／膜接合体150の電解質膜154内には30%と多量の溶媒154が残存しているので、一部の生成水を正電極層153から電解質膜152内に導くことで、多量の溶媒154が電解質膜152内から流出する。

このように、電解質膜152内から多量の溶媒154が流出するので、電解質膜152に大きな寸法変化が起こることが考えられる。

電解質膜152に大きな寸法変化が起こると、電解質膜152が負電極層151や正電極層153に対してずれようとする。このため、電解質膜152と負電極層151との境界に剪断力が発生し、さらに負電極層151内にも剪断力が発生する。同時に、電解質膜152と正電極層153との境界に剪断力が発生し、さらに正電極層153内にも剪断力が発生する。

よって、電極／膜接合体150内に剥離や割れ155が発生することが考えられる。これにより、電極／膜接合体150の発電性能が低下するおそれがある。

なお、本実施例では、電極／膜接合体12を、負極側拡散層21、負極側下地層22、負電極層23、電解質膜24、正電極層25、正極側下地層26、正極側拡散層27の順に積層したものを例に説明したが、これに限らず、電極／膜接合体12を、正極側拡散層27、正極側下地層26、正電極層25、電解質膜24、負電極層23、負極側下地層22、負極側拡散層21の順に積層することも可能である。

本実施例では、溶媒41として、NMP、DMAc、DMSO、DMF、γ-ブチロラクトンのうちから少なくとも一つを選択する例について説明したが、NMP、DMAc、DMSO、DMF、γ-ブチロラクトンに限定するものではない。

さらに、本実施例においては、蒸気として水蒸気を例にとって説明したが、電解質膜24にダメージを与えないアルコールなどの他の蒸気を使用することも可能である。

- 18 -

また、本実施例では、未乾燥状態の電極／膜接合体12をヒータ45で仮乾燥した後、仮乾燥状態の電極／膜接合体12をヒータ51で本乾燥する例について説明したが、ヒータ45、51に代えて、温風などのその他の手段で電極／膜接合体12を仮乾燥や本乾燥することも可能である。

さらに、本実施例では、電極／膜接合体12を仮乾燥する際に電極／膜接合体12にかける荷重をF1、電解質膜24内の溶媒41を蒸気で除去する際に電極／膜接合体12にかける荷重をF2、電極／膜接合体12を本乾燥する際に電極／膜接合体12にかける荷重をF3とし、無荷重で処理するかあるいは荷重F1、F2、F3の各々の大きさを1.5 kPa以下で処理する例について説明したが、電極／膜接合体12をより好適に密着性することを考慮したとき、無荷重にしないで、電極／膜接合体12にある程度の荷重F1、F2、F3をかけることが好ましい。

産業上の利用可能性

本発明は、炭化水素系固体高分子の電解質膜を備えた燃料電池用電極／膜接合体の製造方法に好適である。

- 19 -

請 求 の 範 囲

1. 正および負極の一方の拡散層に下地層を塗布し、該下地層が未乾燥のうちに該下地層に正および負極の一方の電極層を塗布し、該電極層が未乾燥のうちに炭化水素系固体高分子に溶媒を加えたものを前記電極層に塗布して電解質膜とし、該電解質膜が未乾燥のうちに該電解質膜に正および負極の他方の電極層を塗布し、該電極層が未乾燥のうちに正および負極の他方の拡散層に下地層を塗布した二層体を該電極層に重ね合わせて電極／膜接合体を得る燃料電池に用いられる電極／膜接合体の製造方法であって、

前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でもって前記未乾燥状態の前記電極／膜接合体を仮乾燥するステップと；

仮乾燥された上記電極／膜接合体を蒸気中に配置することにより、前記電解質膜内に蒸気を導くステップと；

導びかれた蒸気でもって前記電解質膜内の前記溶媒を除去するステップと；

前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でもって電解質膜から溶媒が除去された前記電極／膜接合体を本乾燥するステップと；

を含む燃料電池用電極／膜接合体の製造方法。

2. 前記電解質膜内の溶媒を除去する際、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でおこなうことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用電極／膜接合体の製造方法。

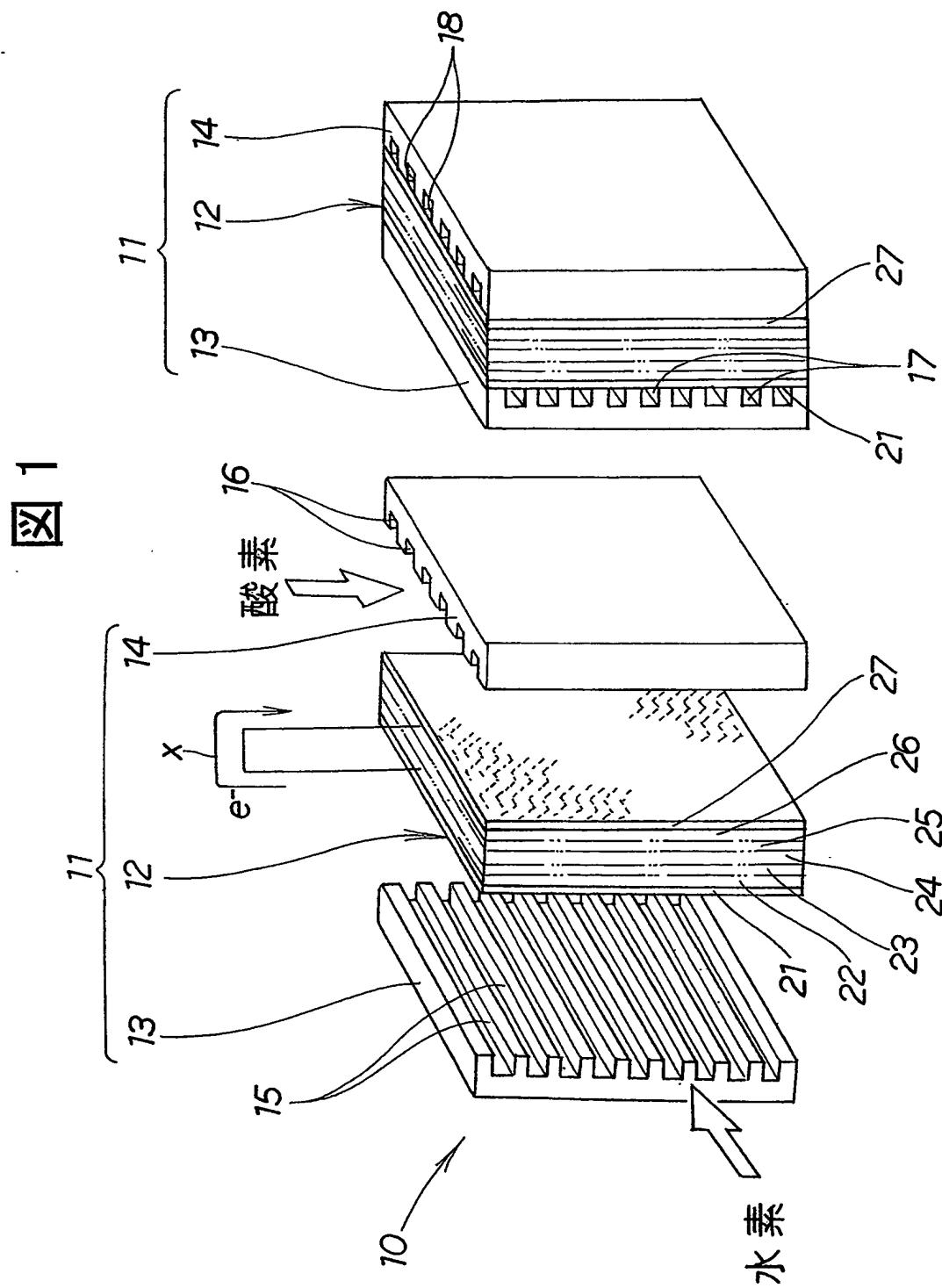
3. 前記電解質膜内の溶媒を除去する際、前記未乾燥状態の電極／膜接合体を無荷重の状態でおこなうか、あるいは1. 5 kPa以下の荷重をかけておこない、

前記電極／膜接合体を本乾燥する際、前記電解質膜から溶媒を除去した電極／膜接合体を無荷重の状態でおこなうか、あるいは1. 5 kPa以下の荷重をかけておこなうことを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池用電極／膜接合体の製造方法。

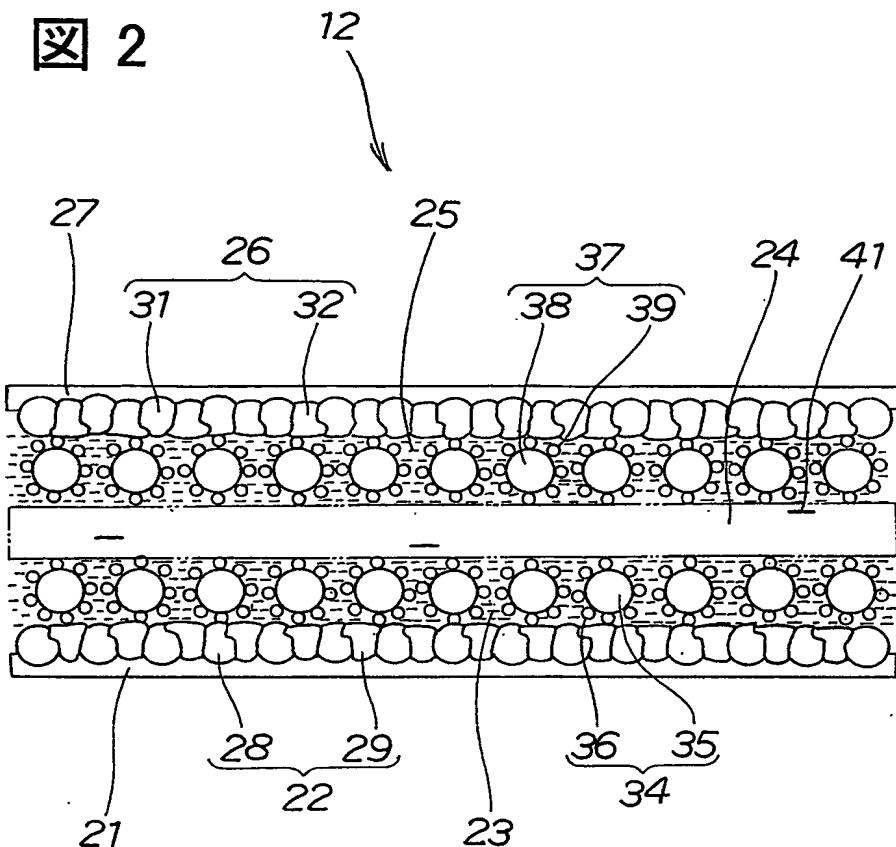
- 20 -

4. 前記溶媒は、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、およびγ-アブチロラクトンから選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の燃料電池用電極／膜接合体の製造方法。

1/12



2/12



3/12

図 3A

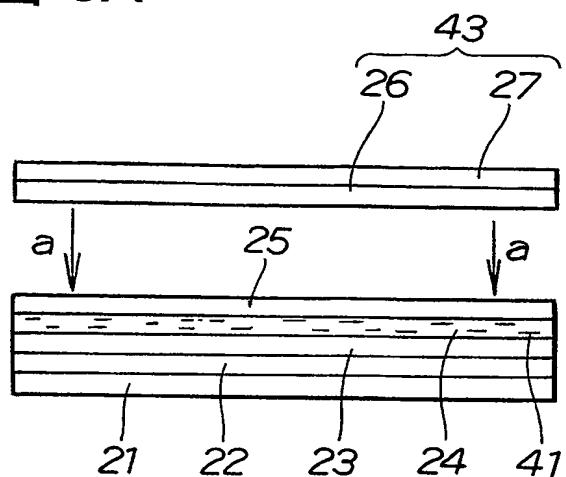
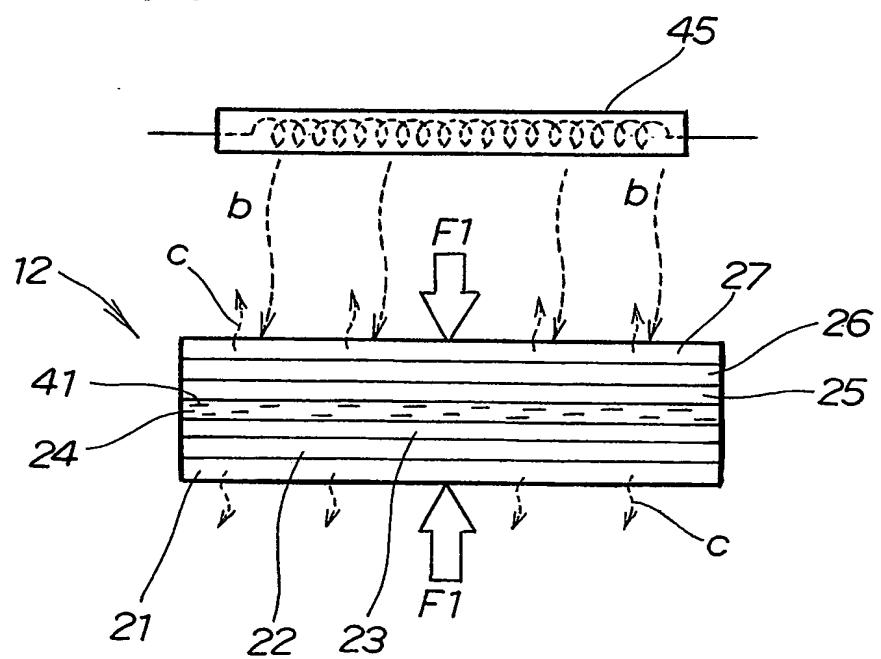


図 3B



4/12

図 4A

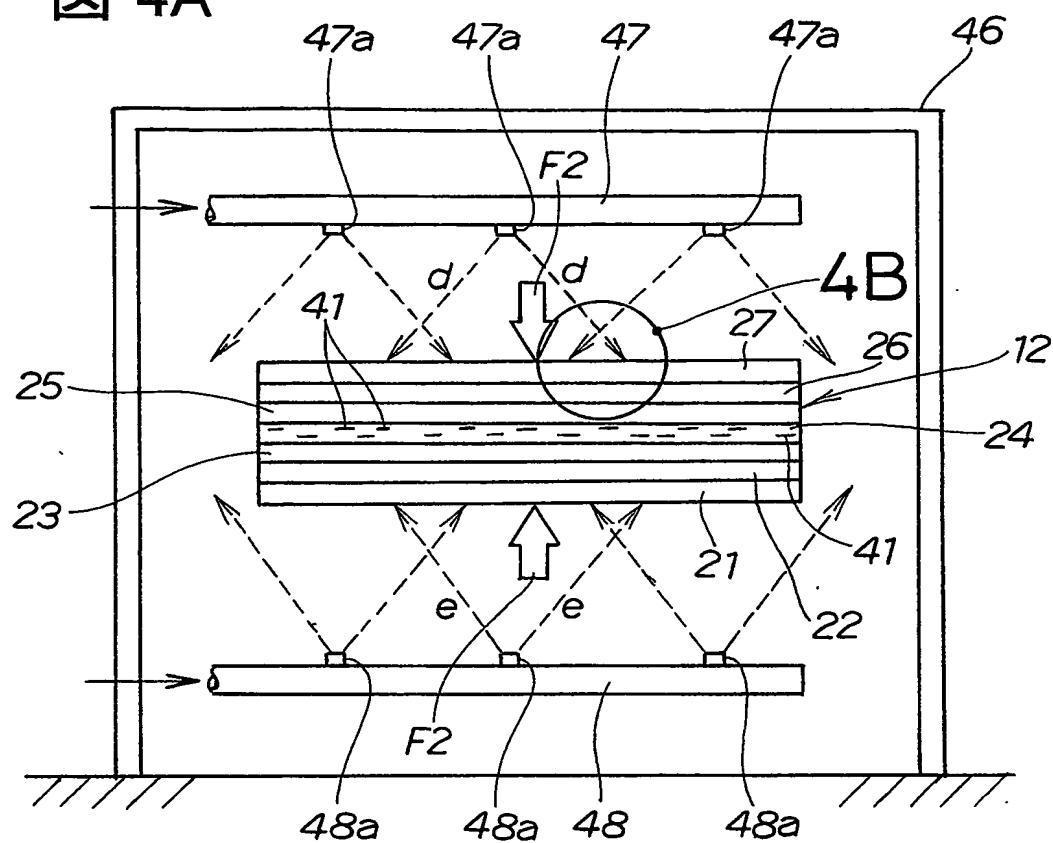
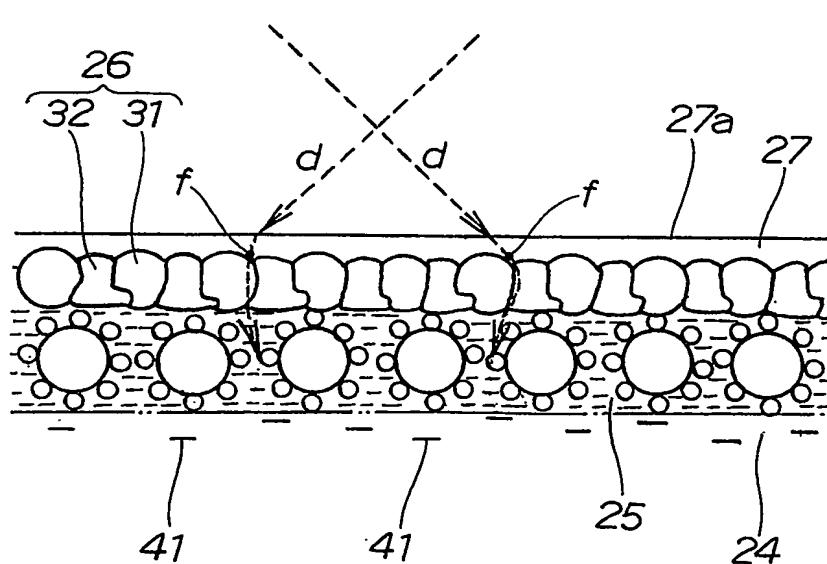


図 4B



5/12

図 5A

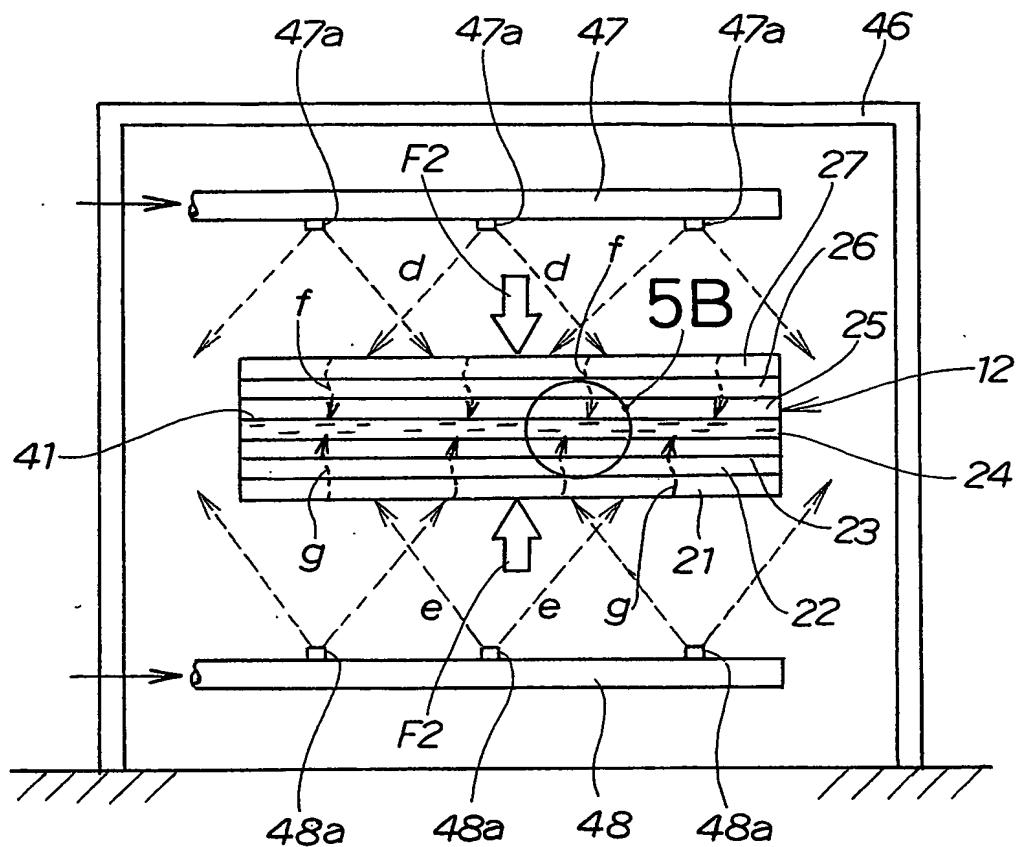
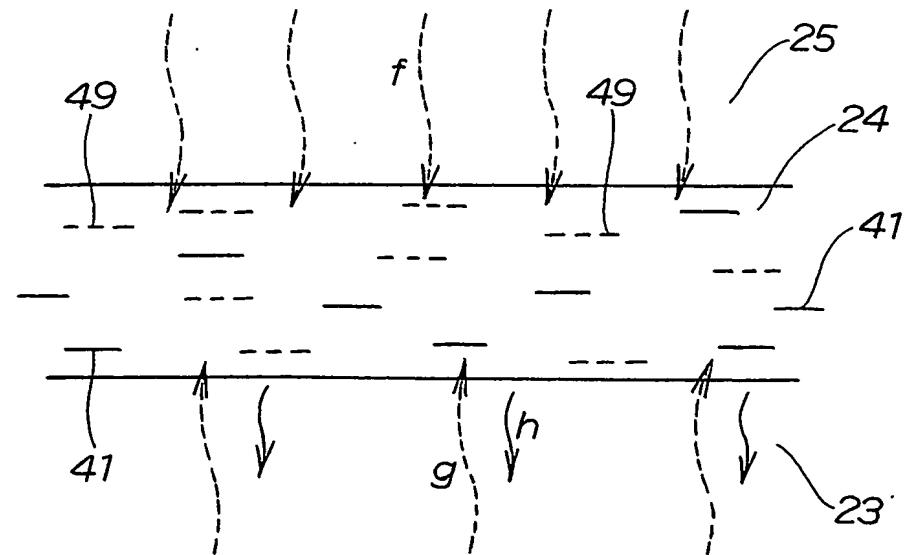


図 5B



6/12

図 6A

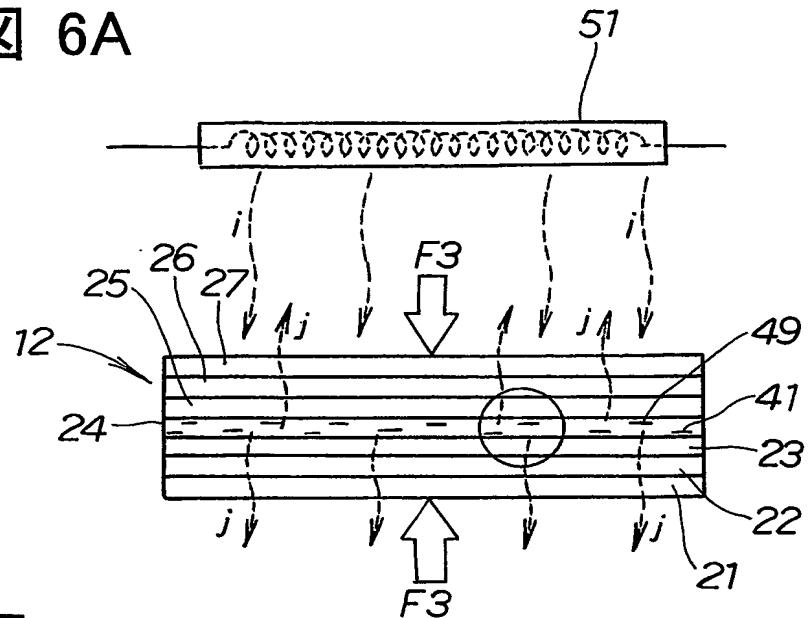


図 6B

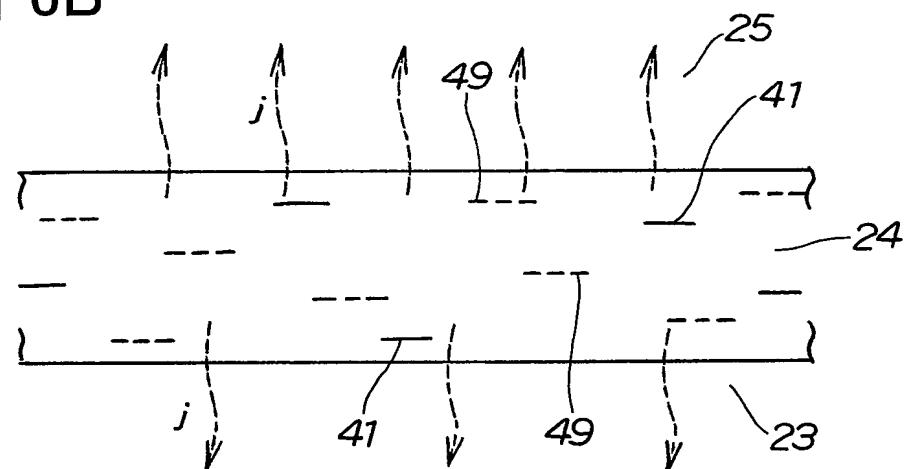
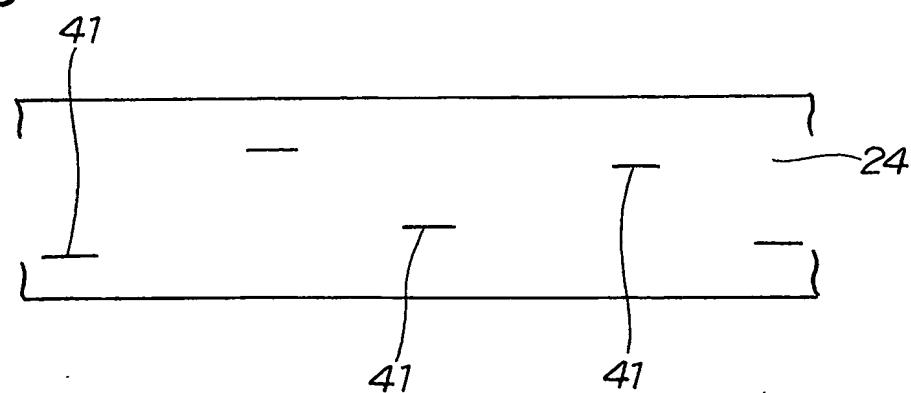


図 6C



7/12

図 7A

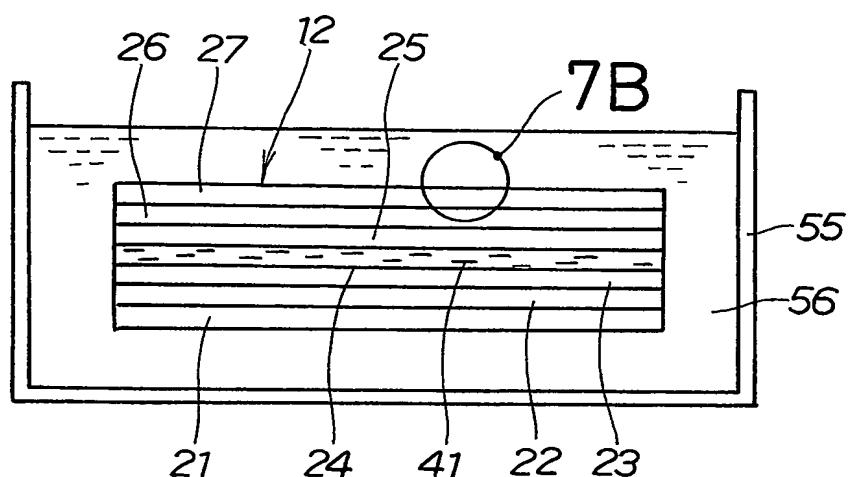
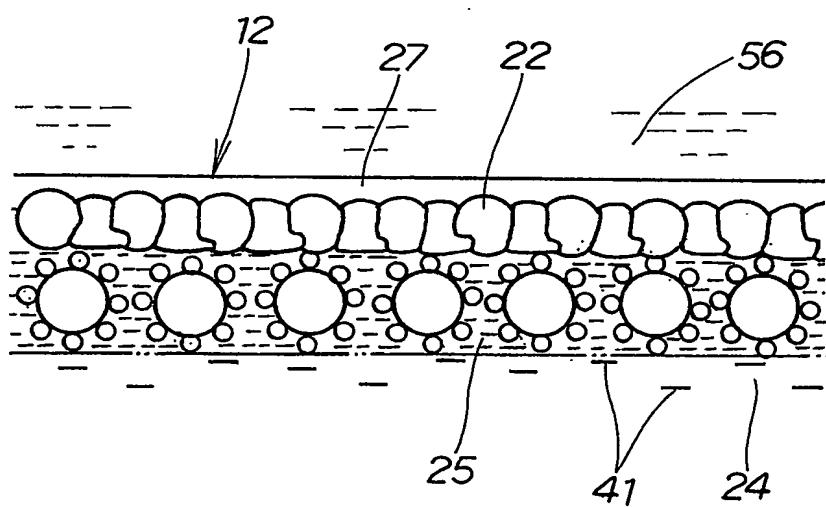


図 7B



8/12

図 8A

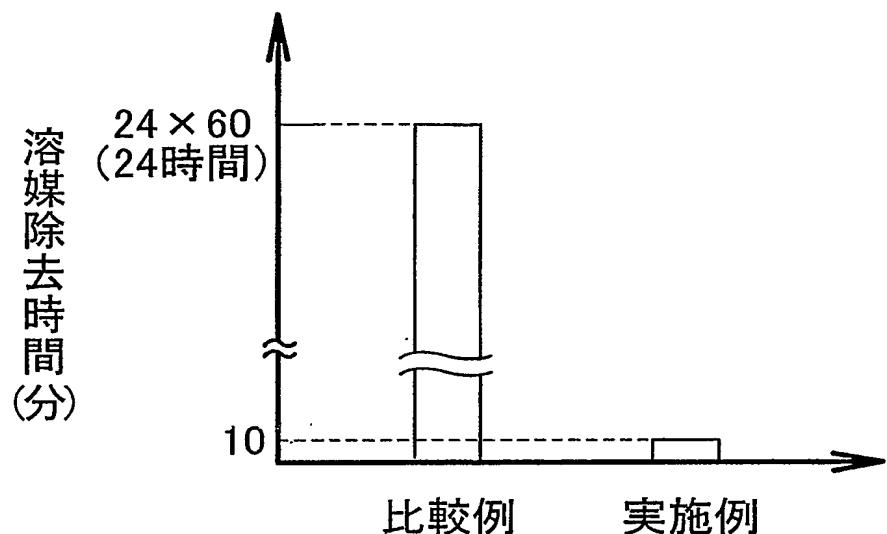
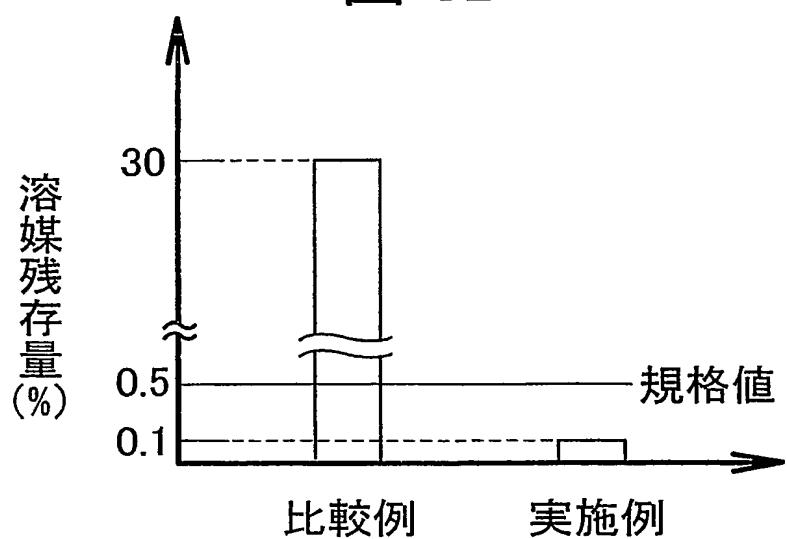


図 8B



9/12

図 9A

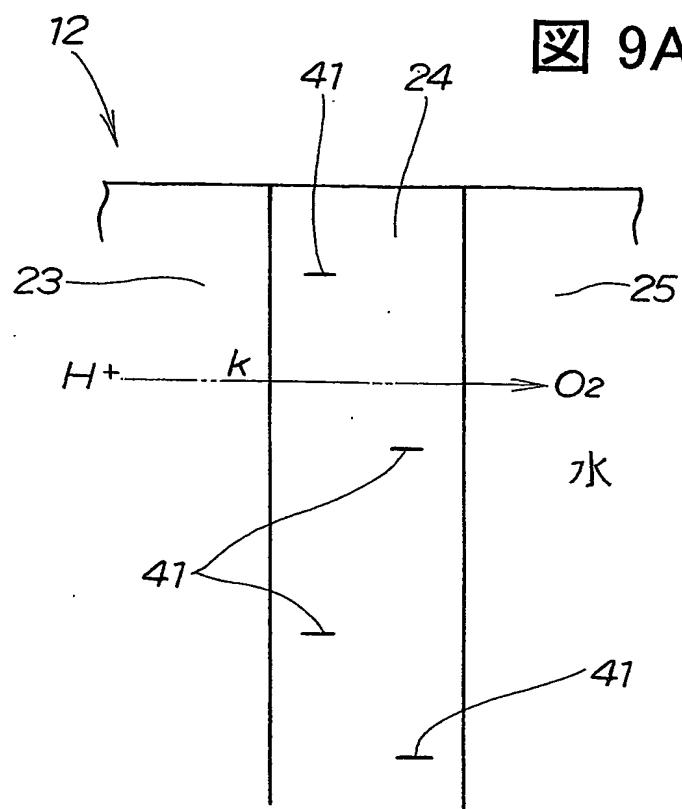
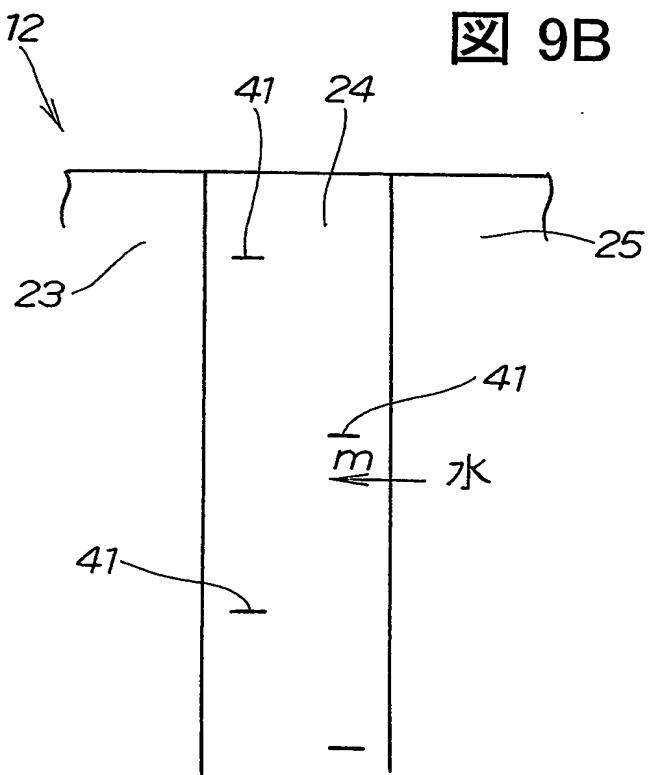


図 9B



10/12

図 10A

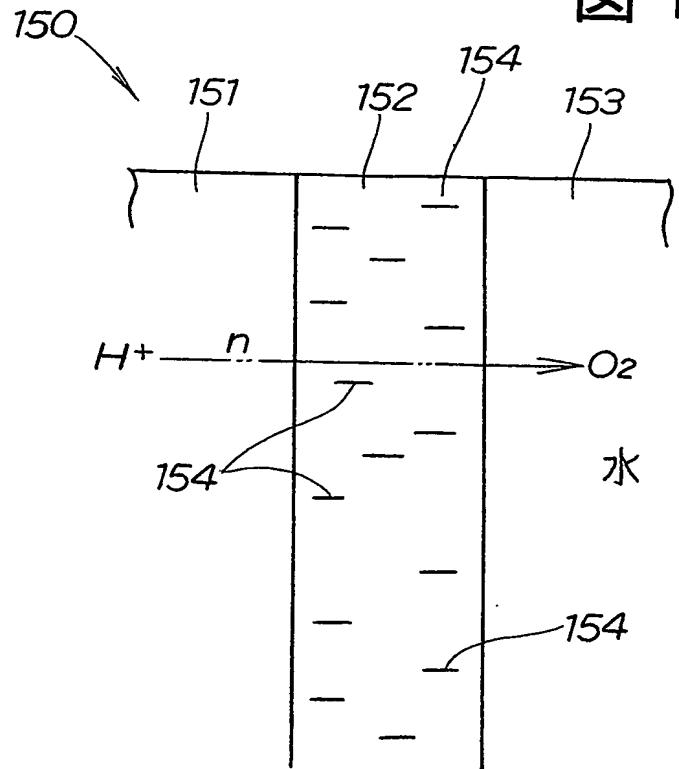
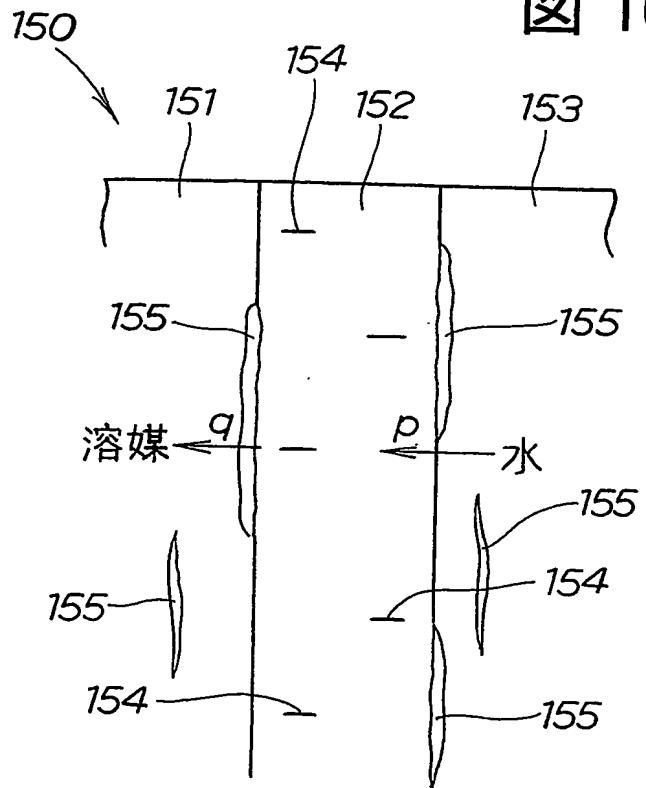
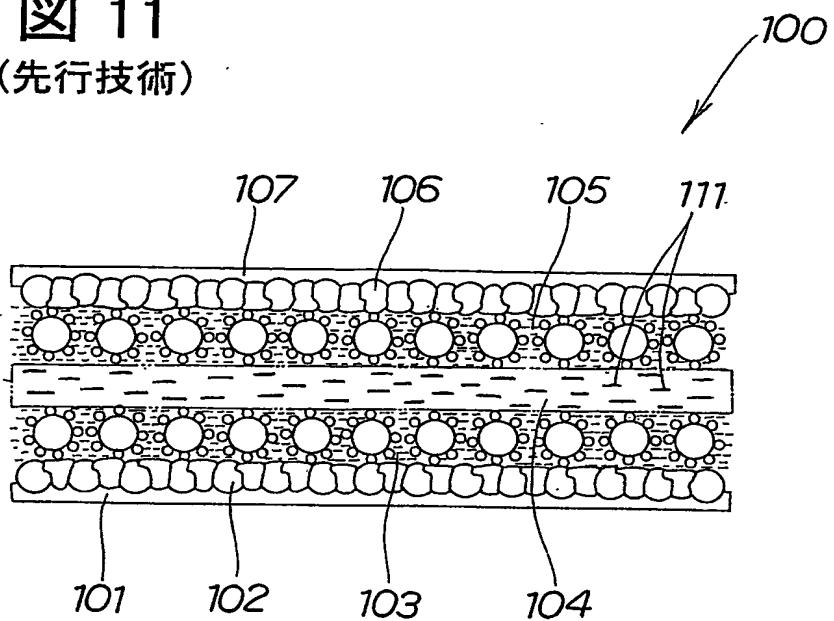


図 10B



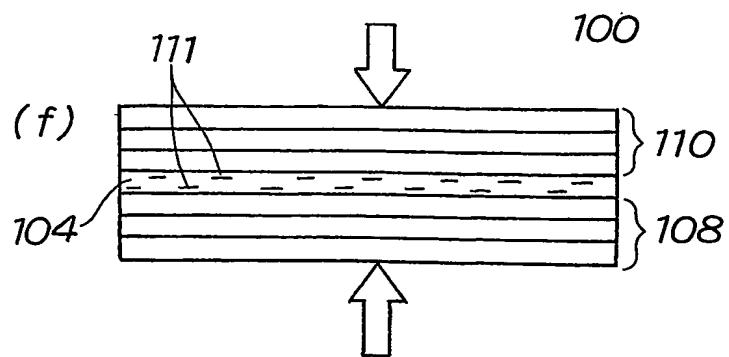
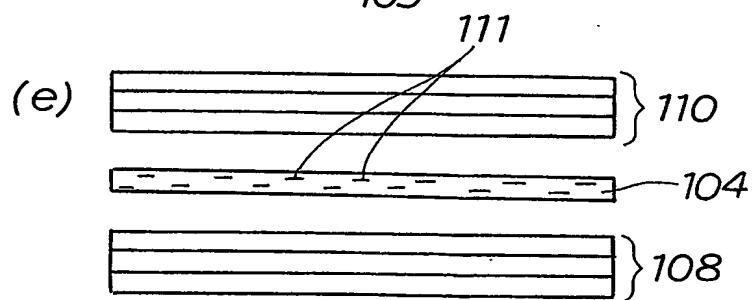
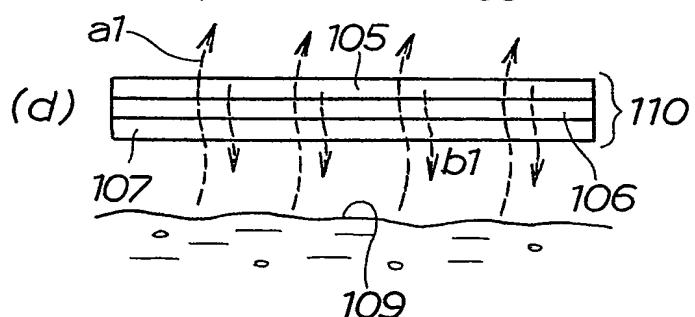
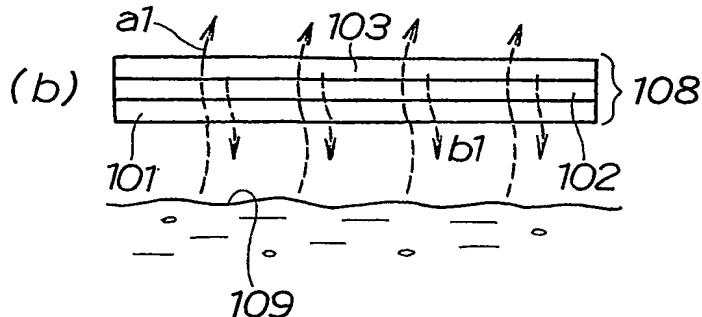
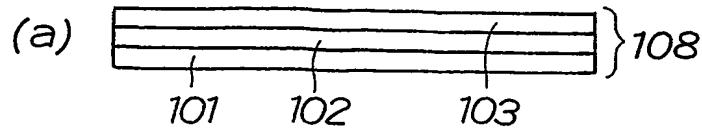
11/12

図 11
(先行技術)



12/12

図 12
(先行技術)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-274924 A (Honda Motor Co., Ltd.), 21 October, 1997 (21.10.97), & EP 0788173 A1 & US 5752988 A	1-4
A	JP 8-148152 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 07 June, 1996 (07.06.96), (Family: none)	1-4
A	JP 2003-229141 A (Honda Motor Co., Ltd.), 15 August, 2003 (15.08.03), & WO 03/047018 A1 & CA 2462303 A1	1-4
A	JP 2003-282094 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 October, 2003 (03.10.03), (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 December, 2004 (20.12.04)Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-173797 A (Honda Motor Co., Ltd.), 20 June, 2003 (20.06.03), (Family: none)	1-4
A	JP 2001-160405 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 June, 2001 (12.06.01), (Family: none)	1-4
P, A	JP 2003-331863 A (Toyota Motor Corp.), 21 November, 2003 (21.11.03), (Family: none)	1-4
P, A	JP 2003-346821 A (Honda Motor Co., Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), & WO 03/047018 A1 & CA 2462303 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-274924 A (本田技研工業株式会社) 1997.10.21 & EP 0788173 A1 & US 5752988 A	1-4
A	JP 8-148152 A (東京瓦斯株式会社) 1996.06.07 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2003-229141 A (本田技研工業株式会社) 2003.08.15 & WO 03/047018 A1 & CA 2462303 A1	1-4
A	JP 2003-282094 A (松下電器産業株式会社) 2003.10.03 (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.12.2004

国際調査報告の発送日

11.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

4 X 3348

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2003-173797 A (本田技研工業株式会社) 2003. 06. 20 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2001-160405 A (旭硝子株式会社) 2001. 06. 12 (ファミリーなし)	1-4
PA	JP 2003-331863 A (トヨタ自動車株式会社) 2003. 11. 21 (ファミリーなし)	1-4
PA	JP 2003-346821 A (本田技研工業株式会社) 2003. 12. 05 & WO 03/047018 A1 & CA 2462303 A1	1-4